



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 102 04 517 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 08 G 77/388
C 08 G 77/10
C 09 D 183/04
D 06 M 15/643

⑳ Aktenzeichen: 102 04 517.8
㉔ Anmeldetag: 5. 2. 2002
㉕ Offenlegungstag: 7. 8. 2003

DE 102 04 517 A 1

㉗ **Anmelder:**
Ciba Spezialitätenchemie Pferssee GmbH, 86462
Langweid, DE

㉘ **Erfinder:**
Chrobaczek, Harald, Dr., 86153 Augsburg, DE;
Lindmair, Gabriele, 86405 Meitingen, DE; Tschida,
Günther, 86830 Schwabmünchen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Polysiloxane mit quaternären, Stickstoffatome aufweisenden Gruppen

⑤⑦ Es werden Polyorganosiloxane beschrieben, welche mindestens eine Einheit enthalten, in der mindestens 1 quaternisiertes Stickstoffatom vorliegt. Außerdem enthalten die Polysiloxane noch mindestens einen weiteren stickstoffhaltigen Rest.

Die Polyorganosiloxane lassen sich in stabile wäßrige Lösungen oder Dispersionen überführen, welche sich ausgezeichnet zur Ausrüstung textiler Fasermaterialien eignen und diesen innere Weichheit verleihen.

DE 102 04 517 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft Polyorganosiloxane, welche mindestens eine Einheit mit mindestens einem quaternären Stickstoffatom und mindestens einen weiteren stickstoffhaltigen Rest enthalten. Sie betrifft ferner die Behandlung von Fasermaterialien mit wäßrigen Lösungen oder Dispersionen, die solche Polyorganosiloxane enthalten.

[0002] Es ist bekannt, Fasermaterialien, insbesondere textile Flächengebilde, mit Polyorganosiloxanen zu behandeln. Den Fasermaterialien lassen sich dadurch vorteilhafte Eigenschaften wie z. B. angenehm weicher Griff verleihen. Polyorganosiloxane, welche quaternäre Stickstoffatome enthalten und ihre Verwendung zur Behandlung von Fasermaterialien sind ebenfalls bekannt, beispielsweise aus der DE-A 196 52 524. Bei den dort beschriebenen Produkten befinden sich quaternäre Stickstoffatome ausschließlich in Seitenketten der Polysiloxankette.

[0003] Die WO 99/32539 beschreibt Polysiloxane, in denen eine oder mehrere Einheiten vorliegen, welche quaternäre Stickstoffatome enthalten. Diese Einheiten liegen entweder am Ende einer Polysiloxankette oder in Seitenketten der Polysiloxankette vor.

[0004] Produkte, welche innerhalb einer Polysiloxankette Einheiten mit quaternären Stickstoffatomen enthalten, also Produkte, bei denen sich an beiden Enden der N⁺-haltigen Einheiten Gruppen mit Si-Atomen befinden, werden in dieser WO-Schrift nicht erwähnt. Am Ende der Einheiten mit quaternären Stickstoffatomen liegen keine quaternären Stickstoffatome vor, an welche 3 Alkylreste gebunden sind. Ferner sind die den quaternären Stickstoffatomen zugeordneten Anionen keine Anionen, welche aromatische Reste enthalten.

[0005] Es hat sich gezeigt, dass sich aus den in der WO 99/32539 beschriebenen Polysiloxanen zwar wässrige Dispersionen dieser Polysiloxane erhalten lassen, dass diese Dispersionen aber keine optimalen Eigenschaften für die Behandlung textiler Flächengebilde besitzen, was Stabilität der Dispersionen und/oder Weichheit der ausgerüsteten textilen Flächengebilde betrifft.

[0006] Die US 4 833 225 und die US 4 533 714 beschreiben Polysiloxane, welche innerhalb der Polysiloxankette Einheiten mit quaternären Stickstoffatomen enthalten und die Eignung dieser Polysiloxane für kosmetische Zwecke. Die Verwendung für Behandlung von Fasermaterialien wie z. B. Textilien wird nicht erwähnt. Die Produkte gemäß dieser beiden US-Schriften enthalten keine Seitenketten mit Stickstoffatomen.

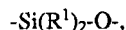
[0007] Die WO 01/41720, WO 01/41721, die EP-A 17 121 und die EP-A 282 720 beschreiben Polysiloxane für kosmetische Einsatzzwecke. Die Polysiloxane enthalten quaternäre Stickstoffatome, aber keine an Siliciumatome gebundenen Seitenketten, welche Stickstoffatome enthalten. Die den quaternären Stickstoffatomen zugeordneten Anionen sind keine Anionen, welche aromatische Reste enthalten.

[0008] Die EP-A 294 642 beschreibt ebenfalls Polysiloxane mit quaternären Stickstoffatomen an den Enden der Polysiloxankette für kosmetische Zwecke. Die dort genannten Polysiloxane enthalten keine Seitenketten mit Stickstoffatomen.

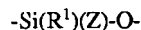
[0009] Es hat sich gezeigt, daß die in den genannten Schriften beschriebenen Produkte bei Verwendung zur Behandlung von Textilien neben Vorteilen auch Nachteile aufweisen, z. B. bezüglich nicht optimal weichen Eigenschaften damit ausgerüsteter Textilien, vor allem bezüglich nicht optimaler innerer Weichheit.

[0010] Die Aufgabe, welche der vorliegenden Erfindung zugrundelag, bestand darin, Polyorganosiloxane zur Verfügung zu stellen, welche den oben genannten Nachteil nicht aufweisen und welche sich in Form wäßriger Dispersionen oder Lösungen hervorragend zur Behandlung von Fasermaterialien eignen und welche diesen Fasermaterialien, insbesondere Textilien, ausgezeichnete innere Weichheit verleihen.

[0011] Die Aufgabe wurde gelöst durch ein Polyorganosiloxan, welches innerhalb der Polysiloxankette je eine oder mehrere der folgenden Struktureinheiten

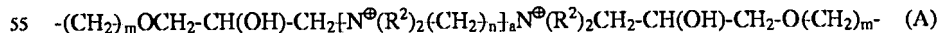


und

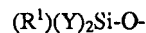


aufweist,

wobei diese Struktureinheiten beliebig über die Polysiloxankette verteilt sein können, wobei das Polyorganosiloxan entweder ein offenkettiges Polyorganosiloxan ist, das gegebenenfalls zusätzlich innerhalb der Polysiloxankette Einheiten der Formel (A)

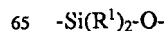


enthält und das als Endgruppen Einheiten der Formel



enthält,

oder wobei das Polyorganosiloxan ein cyclisches Polymer ist, das jeweils eine oder mehrere Einheiten der Formel



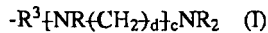
und der Formel

-Si(R¹)(Z)-O-

und der Formel (A)

enthält,

worin einer der anwesenden Reste Z für einen Rest der Formel (I) steht und alle übrigen Reste Z unabhängig voneinander für R¹ oder für einen Rest der Formel (I)



stehen,

wobei in einem oder mehreren der Reste der Formel (I) eines oder mehrere der anwesenden Stickstoffatome in quaternisierter Form vorliegen können,

wobei alle Reste R¹ unabhängig voneinander für -CH₃ oder für -CH₂CH₃ stehen,

wobei alle Reste R unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen stehen,

alle Reste R² unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen stehen,

alle Reste R³ unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen,

a für 1 oder 2 steht,

m für eine Zahl von 1 bis 8, vorzugsweise für 3, steht,

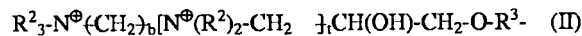
n für eine Zahl von 2 bis 8, vorzugsweise für 6, steht,

c für 0, 1 oder 2 steht,

d für eine Zahl von 2 bis 6 steht,

wobei alle anwesenden Reste Y unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder für einem Rest der Formel (I) stehen oder für einen Rest der Formel (I), in dem eines oder mehrere der Stickstoffatome in quaternisierter Form vorliegen, oder wobei alle Reste Y unabhängig voneinander für OH oder OR² stehen, oder wobei alle

Reste Y unabhängig voneinander für einen Rest der Formel (II)



stehen,

wobei t 0 oder 1 ist und b den Wert 1 besitzt, wenn t = 0 und b für eine Zahl von 2 bis 6 steht, wenn t = 1,

wobei für den Fall, dass das Polyorganosiloxan ein offenkettiges Polyorganosiloxan ist, das keine Einheit der Formel (A) enthält, mindestens einer der anwesenden Reste Y für einen Rest der Formel (II) steht,

und wobei das Polyorganosiloxan den quaternären Stickstoffatomen zugehörige Anionen enthält und diese zugehörigen Anionen ausgewählt sind aus Benzolsulfonatanionen und Toluolsulfonatanionen.

[0012] Erfindungsgemäße Polyorganosiloxane liegen bevorzugt in Form wässriger Dispersionen vor, können jedoch gegebenenfalls auch als wässrige Lösung vorliegen. Die Dispersionen oder Lösungen enthalten bevorzugt 5 bis 60 Gew.-% an erfindungsgemäßem Polyorganosiloxan. Je nach chemischer Natur des Polysiloxans ist es möglich, daß dieses in Wasser löslich oder selbstdispersierbar ist. In den übrigen Fällen lassen sich sehr stabile wässrige Dispersionen durch Zusatz eines oder mehrerer Dispergatoren erhalten. Als Dispergatoren geeignet sind oberflächenaktive Verbindungen, welche dem Fachmann auf dem Gebiet der Silikonemulsionen bekannt sind. Insbesondere sind hier nichtionogene Produkte zu nennen wie Fettalkoholethoxilate, Fettsäureethoxilate oder ethoxilierte Fettamine, oder kationaktive Dispergatoren wie z. B. quaternierte Ammoniumsalze. Die Menge des Dispergators liegt beispielsweise im Bereich von 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf Gesamtdispersion. Die Herstellung der Dispersionen kann nach allgemein bekannten Verfahren für die Dispergierung von Polysiloxanen erfolgen, ggf. unter Einstellung eines gewünschten pH-Werts. Je nach Art und Menge des eingesetzten Polysiloxans und der verwendeten Dispergatoren können nach Dispergierung auch besonders stabile Mikroemulsionen resultieren.

[0013] Erfindungsgemäße Polyorganosiloxane in Form wässriger Dispersionen oder Lösungen eignen sich ausgezeichnet zur Behandlung von Fasermaterialien, insbesondere textilen Flächengebilden in Form von Geweben oder Maschenware, im Rahmen der Textilausrüstung bzw. -veredlung. Die Lösungen oder Dispersionen können zu diesem Zweck noch weitere, aus der Textilausrüstung bekannte Produkte enthalten, wie z. B. Polymere mit Perfluoralkylgruppen zur Erzielung ölabweisender Eigenschaften, Fettsäurealkanamide, Wachse in dispergierter Form oder weitere Polyorganosiloxane. Die Applikation der wässrigen Lösungen oder Dispersionen auf die Fasermaterialien und die anschließende Weiterverarbeitung können nach allgemein bekannten Methoden erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Applikation mittels eines Foulardprozesses. Die Fasermaterialien sind bevorzugt textile Flächengebilde in Form von Geweben oder Maschenware. Sie können aus Cellulose, insbesondere Baumwolle, aus synthetischen Polymeren oder Mischungen dieser Fasern bestehen.

[0014] Durch die Behandlung mit erfindungsgemäßen Polyorganosiloxanen läßt sich textilen Flächengebilden eine ausgeprägte innere Weichheit verleihen.

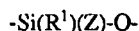
[0015] Erfindungsgemäße Polysiloxane können entweder als offenkettige Polymere vorliegen oder als cyclische Polymere. Im Fall offenkettiger Polymerer werden die beiden Endgruppen der Polysiloxankette durch Einheiten der Formel R¹(Y)₂Si-O- gebildet. Cyclische Polymere werden unten näher erläutert.

[0016] Erfindungsgemäße offenkettige Polyorganosiloxane enthalten in der Polysiloxankette eine oder mehrere Einheiten der Formel



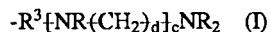
[0017] Vorzugsweise beträgt die durchschnittliche Anzahl dieser Einheiten 5 bis 1000, insbesondere 10 bis 700. Die Aussage "durchschnittlich" rührt daher, daß in Polymeren, bedingt durch das Herstellungsverfahren, im Normalfall ein Gemisch von Molekülen unterschiedlicher Kettenlängen vorliegt.

[0018] Ferner müssen erfindungsgemäße offenkettige Polyorganosiloxane eine oder mehrere Einheiten der Formel



enthalten. Vorzugsweise enthalten die Polysiloxane mehrere solcher Einheiten, wobei jedoch deren durchschnittliche Anzahl vorzugsweise kleiner ist als die Anzahl der $-\text{Si}(\text{R}^1)_2-\text{O}-$ Einheiten und bevorzugt mindestens 2 beträgt, wenn die Anzahl der $-\text{Si}(\text{R}^1)_2-\text{O}-$ Einheiten größer als 10 ist und höchstens 35% der Anzahl der $-\text{Si}(\text{R}^1)_2-\text{O}-$ Einheiten beträgt, wenn die Anzahl der $-\text{Si}(\text{R}^1)_2-\text{O}-$ Einheiten größer als 30 ist.

[0019] Die an jeweils ein Si-Atom gebundenen Reste Z stellen Seitenketten der Polyorganosiloxankette dar. Mindestens einer der Reste Z muß ein Rest der Formel (I) sein,

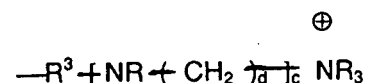
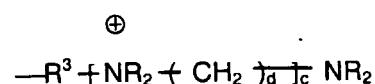


oder ein Rest der Formel (I), in dem an eines oder mehrere der anwesenden Stickstoffatome ein weiterer Rest R gebunden ist, wobei in diesem Fall keiner der Reste R für Wasserstoff steht, sodaß dieser Rest Z ein oder mehrere quaternäre Stickstoffatome enthält. Vorzugsweise liegen in mindestens einem aller anwesenden Resten Z ein oder mehrere quaternäre Stickstoffatome vor. Es können jedoch auch in mehreren oder allen Resten Z quaternäre Stickstoffatome vorliegen. Es ist auch möglich, daß keiner der anwesenden Reste Z ein quaternäres Stickstoffatom enthält, dies ist aber weniger bevorzugt.

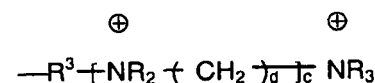
[0020] Mindestens einer aller anwesenden Reste Z muß ein Rest der Formel (I) sein oder ein Rest der Formel (I), in dem eines oder mehrere der Stickstoffatome in quaternärer Form vorliegen. Die übrigen anwesenden Reste Z können ebenfalls für einen Rest der Formel (I), gegebenenfalls in quaternisierter Form, gemäß obigen Angaben, stehen. Ein Teil oder alle dieser übrigen Reste Z können jedoch auch für einen Rest R^1 , vorzugsweise für eine Methylgruppe, stehen.

[0021] Die Art der zugehörigen Anionen im Fall von Resten Z mit quaternären Stickstoffatomen wird weiter unten beschrieben.

[0022] In der oben genannten Formel (I) stehen alle Reste R^3 unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise für $(\text{CH}_2)_3$. Die gemäß Formel (I) an Stickstoffatome gebundenen Reste R stehen unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen. Für den Fall, daß ein oder mehrere Stickstoffatome in einem Rest der Formel (I) in quaternärer Form vorliegen, stellen die entsprechenden Reste Z Reste der Formeln



oder

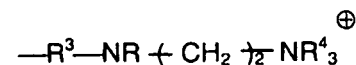


dar. In diesen Fällen sind alle an ein quaternäres Stickstoffatom gebundenen Reste R jeweils eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen.

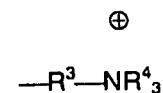
[0023] Vorzugsweise sind alle Reste R in Formel (I), die nicht für Wasserstoff stehen, lineare Alkylreste, insbesondere Methylreste.

[0024] In Formel (I) steht d für eine Zahl von 2 bis 6, vorzugsweise für 2 oder 3, c ist entweder 0, 1 oder 2.

[0025] In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten erfindungsgemäße Polyorganosiloxane mindestens einen Rest Z der Formel



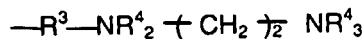
oder der Formel



oder der Formel

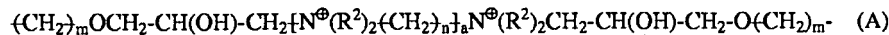
⊕

⊕



worin alle Reste R^4 unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen stehen, vorzugsweise für CH_3 .

[0026] Erfindungsgemäße cyclische Polyorganosiloxane müssen innerhalb der Polysiloxankette mindestens eine Einheit der Formel (A) enthalten



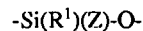
a steht hierbei für 1 oder 2 und m für eine Zahl von 1 bis 8, vorzugsweise für 3, und n steht für eine Zahl von 2 bis 8, vorzugsweise für 6.

[0027] In Formel (A) stehen alle Reste R^2 unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen.

[0028] Es können innerhalb der Kette auch mehrere Einheiten der Formel (A) vorliegen. Diese sind in diesem Fall jedoch nicht direkt aneinander gebunden, sondern zwischen jeweils 2 Einheiten der Formel (A) befindet sich mindestens eine, vorzugsweise jedoch mehrere, Einheiten der Formel

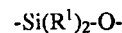


und/oder der Formel

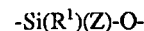


[0029] Während cyclische erfindungsgemäße Polyorganosiloxane immer mindestens eine Einheit der Formel (A) enthalten müssen, können offenkettige Polysiloxane zwar auch eine oder mehrere Einheiten der Formel (A) enthalten, dies ist aber nicht unbedingt nötig.

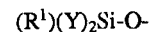
[0030] Wenn offenkettige erfindungsgemäße Polysiloxane innerhalb der Polysiloxankette eine oder mehrere Einheiten der Einheit(en) der Formel (A) enthalten, liegen an beiden Enden der Formel (A) siliziumhaltige Reste vor, welche entweder eine oder mehrere Einheiten der Formeln



und/oder



enthalten, wobei jeweils das Sauerstoffatom dieser Einheiten an die Einheit der Formel (A) gebunden ist, wobei die nicht an Formel (A) gebundenen Enden dieser Si-haltigen Reste im Fall offenkettiger Polyorganosiloxane gleichzeitig die Endgruppen der Polyorganosiloxankette darstellen, also die unten näher erläuterte Struktur



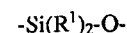
aufweisen, oder wobei diese siliciumhaltigen Reste die Struktur $-O-Si(R^1)Y_2$ aufweisen, also selbst die Endgruppen der Kette sind.

[0031] In Formel (A) stehen alle Reste R^2 unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise sind mindestens 50% der Reste R^2 Methylgruppen. Besonders bevorzugt ist es, wenn alle Reste R^2 Methylgruppen sind.

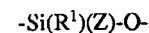
[0032] In Formel (A) steht m für eine Zahl von 1 bis 8, vorzugsweise für 3, und n steht für eine Zahl von 2 bis 8, vorzugsweise für 6.

[0033] Die den quaternären Stickstoffatomen der Formel (A) zugeordneten Anionen sind ausgewählt aus Benzolsulfonatanionen und Toluolsulfonatanionen. Das Toluolsulfonatanion kann hierbei das o-, das m- oder das p-Isomere oder ein Gemisch dieser Isomeren sein. An Stelle eines einzigen Anions können erfindungsgemäße Polyorganosiloxane auch mehrere der oben genannten Anionen enthalten. Die als Gegenionen zu Resten Z, welche quaternäre Stickstoffatome enthalten, vorliegenden Anionen sind ebenfalls aus der Gruppe der oben genannten Anionen ausgewählt, ebenso die Gegenionen zu den Resten Y, welche die Struktur der Formel (II) besitzen.

[0034] Die in erfindungsgemäßen Polyorganosiloxanen vorliegenden Einheiten

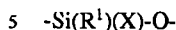


und

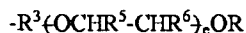


und die Einheiten der Formel (A), sofern welche enthalten sind, können beliebig über die Polysiloxankette verteilt sein, jedoch sind, wie oben erwähnt, nicht 2 Einheiten (A) direkt miteinander verbunden.

[0035] Neben den oben und in Anspruch 1 genannten Einheiten $-\text{Si}(\text{R}^1)_2\text{-O-}$, $-\text{Si}(\text{R}^1)(\text{Z})\text{-O-}$ und gegebenenfalls (A) bei cyclischen Polymeren, welche innerhalb der Polyorganosiloxankette immer anwesend sein müssen, können erfindungsgemäße Polyorganosiloxane weitere Einheiten innerhalb der Polysiloxankette enthalten, z. B. Einheiten der Formel



X steht hierbei für einen Rest der Formel



10

[0036] Hierbei besitzen R und R^3 die oben angegebenen Bedeutungen. Von den Resten R^5 und R^6 steht in jeder einzelnen Einheit einer für H und der andere für H oder CH_3 .

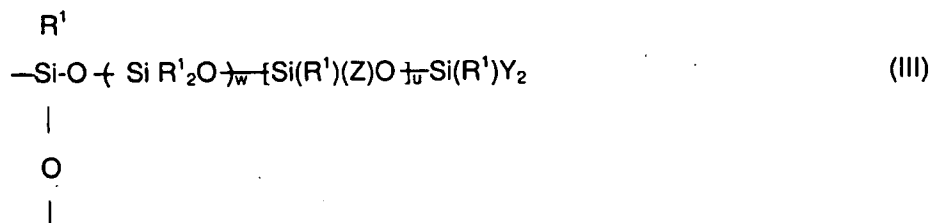
[0037] Der Wert von e liegt im Bereich von durchschnittlich 2 bis 25, wobei im Normalfall ein Gemisch von Molekülen mit unterschiedlichen Werten von e vorliegt, bedingt dadurch, daß Reste X erhalten werden durch Ethoxilierung und/oder Propoxilierung von Resten der Formel $-\text{R}^3\text{-OH}$.

15

[0038] Nach Ethoxilierung/Propoxilierung sind die Endgruppen von X Hydroxygruppen ($\text{R}=\text{H}$). Durch Veretherung mit Alkoholen können Endgruppen $-\text{OR}$ erhalten werden, in denen R für eine Alkylgruppe steht, vorzugsweise für $-\text{CH}_3$.

[0039] Sowohl offenkettige als auch cyclische erfindungsgemäße Polyorganosiloxane können zusätzlich eine oder mehrere Einheiten der Formel (III) innerhalb der Polysiloxankette

20



25

30 enthalten. Solche Polysiloxane sind für bestimmte Anwendungszwecke noch besser geeignet als Polysiloxane, welche keine Einheiten der Formel (III) enthalten.

[0040] In diesem Fall sind in erfindungsgemäßen Polysiloxanen Seitenketten anwesend, die Si-Atome enthalten.

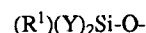
35

[0041] R^1 , Y und Z besitzen hierbei die in Anspruch 1 erläuterten Bedeutungen, jedoch ist es nicht erforderlich, dass mindestens einer der in den Einheiten der Formel (III) anwesenden Reste Z ein Rest der Formel (I) ist. Vorzugsweise sind die Endgruppen dieser Seitenketten $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen, d. h. in diesen Seitenketten stehen alle Reste Y vorzugsweise für CH_3 .

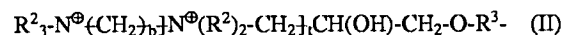
[0042] In Formel (III) steht w für eine Zahl von 10 bis 500, vorzugsweise von 10 bis 150, und u besitzt einen Wert im Bereich von 0,01 bis 0,1 w.

40

[0043] In erfindungsgemäßen Polyorganosiloxanen werden, sofern es sich um offenkettige Polysiloxane handelt, die beiden Endgruppen der Kette durch Reste der Formel



45 gebildet. Hierbei stehen alle Reste Y unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen, für $-\text{OH}$, $-\text{OR}^2$, für einen Rest der oben genannten Formel (I), wobei gegebenenfalls eines oder mehrere Stickstoffatome der Formel (I) in quaternärer Form vorliegen können, oder für einen Rest der Formel (II)



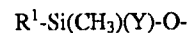
50

wobei t den Wert 0 oder 1 besitzt und b den Wert 1 besitzt, wenn $t = 0$ und b für eine Zahl von 2 bis 6 steht, wenn $t = 1$.

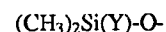
[0044] In den genannten Formeln, für welche Y stehen kann, besitzen R , R^2 , R^3 , b, c und d die oben genannten Bedeutungen.

[0045] Vorzugsweise sind beide Endgruppen der Polyorganosiloxankette Reste der Formel

55



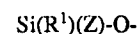
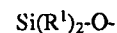
[0046] Besonders bevorzugt sind als Endgruppen Reste der Formel



60

[0047] Erfindungsgemäße Polymere können offenkettig aufgebaut sein, wie oben angegeben. Sie weisen dann an beiden Kettenenden Einheiten der genannten Formel $(\text{R}^1)(\text{Y})_2\text{Si-O-}$ auf. Sie können aber auch in cyclischer Form vorliegen. Diese cyclischen Polymeren müssen jeweils eine oder mehrere der Einheiten

65



und der Formel (A)

aufweisen. Diese Einheiten können beliebig über das Ringsystem verteilt sein, jedoch sind keine 2 Einheiten A direkt miteinander verbunden, sondern zwischen jeweils 2 Einheiten der Formel (A) befindet sich immer eine Brücke, die aus einer oder mehreren der übrigen, oben genannten Einheiten besteht.

[0048] Unter den cyclischen erfindungsgemäßen Polyorganosiloxanen sind solche bevorzugt, welche der nachfolgenden Struktur entsprechen 5



worin

r für eine Zahl von 10 bis 150

s für eine Zahl von 1 bis 10

z für eine Zahl von 2 bis 10 steht

wobei also die Einheiten A und $-Si(R^1)_2-$ an den beiden Enden der genannten Strukturformel direkt aneinander gebunden sind. 10

[0049] Wenn erfindungsgemäße Polyorganosiloxane offenkettige Polymere sind, welche innerhalb der Polysiloxankette keine Einheit der Formel (A) enthalten, so muß mindestens einer der anwesenden Reste Y ein Rest der Formel (II) sein. 15

[0050] Vorzugsweise stehen in diesem Fall mindestens 2 der Reste Y, die an verschiedene Siliciumatome gebunden sind, jeweils für einen Rest der Formel (II).

[0051] In Formel (A) steht m in den beiden endständigen, an jeweils ein Sauerstoffatom gebundenen Einheiten $\{CH_2\}_m$ vorzugsweise für die Zahl 3. In den an jeweils zwei Stickstoffatome gebundenen Einheiten $\{CH_2\}_n$ in Formel (A) steht n vorzugsweise für 6. 20

[0052] Vorzugsweise stehen 70 bis 100% aller Reste R^1 für CH_3 . In Formel (I), Formel (II) und Formel (A) sind vorzugsweise 70 bis 100% aller an Stickstoff gebundenen Reste R bzw. R^2 Wasserstoffatome oder Methylgruppen.

[0053] Erfindungsgemäße Polyorganosiloxane können nach folgendem Verfahren hergestellt werden: 25

Als Ausgangsmaterial dient ein Polyorganosiloxan, welches $Si(R^1)_2-O$ -Einheiten und gegebenenfalls Einheiten der Formel (A) innerhalb der Polysiloxankette enthält, aber keine Einheiten der Formel $-Si(R^1)(Z)-O-$. Solche Polysiloxane sind auf dem Markt erhältlich (z. B. Produkte K 5259 und

K 5355, Firma Goldschmidt, DE) und können nach den Angaben der US 4 533 714 und der US 4 833 225 hergestellt werden. Die Einheiten der Formel $-Si(R^1)(Z)-O-$ können in diese Polyorganosiloxane nach bekannten Äquilibrierungsverfahren eingeführt werden, z. B. durch Umsetzung mit Silanen der Formel 30



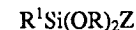
in Gegenwart basischer Katalysatoren. Vorzugsweise werden für diese Äquilibrierungsreaktion solche Silane der genannten Formel eingesetzt, in denen Z für einen Rest der Formel (I) steht, der keine quaternären Stickstoffatome enthält. Sollen, was bevorzugt ist, anschließend einer oder mehrere der Reste der Formel (I) so modifiziert werden, daß mindestens ein quaternäres Stickstoffatom in Z vorliegt, so kann diese Quaternierung mittels bekannter Methoden durchgeführt werden, z. B. durch Umsetzung mit einem Alkylierungsmittel der Formel R-Q, wobei R für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen steht und Q^\ominus eines der oben genannten Anionen ist, also ein Benzolsulfonat- oder Toluolsulfonatanion. 35 40

[0054] Falls als Ausgangsmaterial für die Herstellung erfindungsgemäßer Polysiloxane Produkte verwendet werden, welche bereits ein oder mehrere quaternierte Stickstoffatome enthalten und andere Anionen als Benzolsulfonat- oder Toluolsulfonatanionen, so müssen bei der Herstellung erfindungsgemäßer Polysiloxane diese Anionen durch Benzolsulfonat- oder Toluolsulfonatanionen ersetzt werden. Im Fall von Acetatanionen läßt sich dies beispielsweise durchführen, indem man im sauren pH-Bereich in Gegenwart von Wasser Essigsäure abdestilliert, bevor oder nachdem Benzol- oder Toluolsulfonate zugefügt worden sind. 45

[0055] Analog zu den erwähnten Umsetzungen gelingt auch die Einführung weiterer Einheiten in die Polysiloxankette durch eine entsprechende Äquilibrierungsreaktion unter Verwendung entsprechender monomerer Silane, welche diese Einheiten enthalten. 50

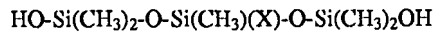
[0056] Erfindungsgemäße Polyorganosiloxane, welche zusätzlich weitere Einheiten in der Kette enthalten, können auch dadurch erhalten werden, daß man als Ausgangsmaterialien Polysiloxane der oben genannten Art verwendet, die solche Einheiten bereits enthalten und die zwecks Einführung eines Restes Z einer Äquilibrierung unterworfen werden.

[0057] Die Herstellung erfindungsgemäßer offenkettiger Polysiloxane, welche an einem oder beiden Kettenenden Reste Y enthalten, welche die Struktur von Formel (II) aufweisen, kann ebenfalls durch eine Äquilibrierungsreaktion der oben beschriebenen Art erfolgen. Hierfür werden neben Silanen der Formel 55



als Ausgangsmaterialien offenkettige Polysiloxane verwendet, welche bereits an einem oder beiden Kettenenden Reste der Formel (II) aufweisen. Solche Polysiloxane sind auf dem Markt erhältlich (z. B. TEGOPREN 6924 der Firma Goldschmidt, DE) oder können in Anlehnung an die Lehren der EP-A 17 121 oder der EP-A 294 642 hergestellt werden. Zweckmäßigerweise verwendet man hierbei bereits Alkylester der Benzolsulfonsäure oder Toluolsulfonsäure für die Quaternisierung der Stickstoffatome an den Kettenenden, so dass die nach Äquilibrierung erhaltenen erfindungsgemäßen Polysiloxane Benzolsulfonat- oder Toluolsulfonat-Anionen enthalten. 60 65

[0058] Die Herstellung von erfindungsgemäßen Polysiloxanen, welche zusätzlich Einheiten der Formel $-Si(R^1)(X)-O-$ enthalten, gelingt beispielsweise für den Fall, daß $R^1 = CH_3$, dadurch, daß bei der beschriebenen Äquilibrierungsreaktion zusätzlich ein Trisiloxan der Formel



oder der Formel



mitverwendet wird. Synthesen dieser Art sind beschrieben in der EP-A 578 144.

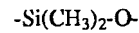
[0059] Setzt man bei der Äquilibrierung zusätzlich ein offenkettiges oder cyclisches Oligo- oder Polyorganosiloxan ein, so läßt sich hierdurch eine Verlängerung der Polysiloxankette erreichen. Als cyclische Oligosiloxane kommen hierzu vor allem Hexamethylcyclotrisiloxan oder Octamethylcyclotetrasiloxan in Betracht.

[0060] Erfindungsgemäße Polyorganosiloxane sind nicht nur als solche gut zur Behandlung textiler Fasermaterialien geeignet, sondern auch in Kombination mit anderen Textilausrüstprodukten. Hierzu sind vor allem aus dem Stand der Technik bekannte aminofunktionelle Polysiloxane zu nennen, welche keine Einheiten der Formel (A) enthalten. Mit diesen Polysiloxanen sind erfindungsgemäße Polysiloxane ausgezeichnet verträglich.

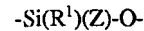
[0061] Übrigens wurde gefunden, daß auch Polyorganosiloxane, welche eine Einheit (A), aber keine Einheit -Si(R¹)(Z)-O- enthalten, welche also nicht unter die vorliegende Erfindung fallen, gute Verträglichkeit mit den genannten aminofunktionellen Polyorganosiloxanen, die keine Einheit (A) enthalten, aufweisen.

[0062] Die Erfindung wird nachfolgend durch Ausführungsbeispiele veranschaulicht.

[0063] Das in den Beispielen genannte Produkt K 5355 enthält etwa 25 Gew.% Dipropylenglykol und etwa 75 Gew.% eines Polyorganosiloxans, das innerhalb der Polysiloxankette sowohl Einheiten der Formel



als auch Einheiten der Formel (A), jedoch keine Einheiten der Formel



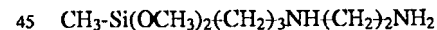
enthält. Die den kationischen Einheiten (A) zugeordneten Anionen sind Acetationen. Das Produkt kann von der Firma Goldschmidt, DE, bezogen werden.

Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

a) Äquilibrierung

75,3 g Octamethylcyclotetrasiloxan (D4)
17,2 g K 5355 (wie oben beschrieben)
5,3 g DYNASYLAN 1411 (Fa. Brenntag, DE)
und 1,4 g Wasser
wurden miteinander vereinigt. Anschließend wurden 0,9 g 45%-ige wäßrige KOH zugegeben, auf 120°C erwärmt (Rückfluß) und 3 Stunden auf 120°C gehalten, wobei Wasser, Essigsäure und bei der Reaktion gebildetes Methanol teilweise abdestilliert wurden.

[0064] DYNASYLAN 1411 ist ein Silan der Formel



[0065] Bei dieser Äquilibrierungsreaktion dient D4 als Kettenverlängerungsmittel, DYNASYLAN 1411 als Rest der oben und in Anspruch 1 genannten Formel (I) und KOH als Katalysator. Es wurde ein trübes hellbeiges Produkt einer Viskosität von etwa 1000 mPa · s (bei 20°C) erhalten.

b) Quaternisierung und Dispergierung in Wasser

[0066] Es wurde eine Mischung aus
10,1 g MARLIPAL O 13/80 (ethoxilierter verzweigter C₁₃-Alkohol)
0,9 g Tris-(2-butoxy-ethyl)phosphat
3 g Propylenglykol
und 66 g Wasser
hergestellt. Das erstgenannte Produkt dient als Dispergator. Das Phosphat und Propylenglykol dienen als Stabilisatoren.
[0067] Zu der erhaltenen Mischung wurden bei Raumtemperatur 15 g des gemäß oben genanntem Schritt a) erhaltenen Produkts hinzugefügt. Unter Rühren wurden anschließend 3,7 g p-Toluolsulfonsäure-methylester (Quaternisierungsmittel) zugegeben. Anschließend wurde das Gemisch auf 60°C erwärmt und 4 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Es wurde ein bei Raumtemperatur klares Produkt (= Mikroemulsion Nr. 1) erhalten, dem zwecks pH-Einstellung 0,5 g Natriumformiat hinzugefügt wurden.

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

[0068] Beispiel 1 wurde mit folgenden Unterschieden wiederholt:
Es wurden in Schritt a) (Äquilibrierung) folgende Mengen verwendet:

67,3 g D4

25 g K 5355

5,1 g DYNASYLAN 1411

[0069] Für Schritt b) wurden 15 g des in Schritt a) erhaltenen Produkts eingesetzt. Schritt b) wurde ebenso durchgeführt wie Schritt b) von Beispiel 1.

[0070] Es wurde ein klares Produkt (= Mikroemulsion 2) erhalten.

Beispiel 3 (nicht erfindungsgemäß)

93 g eines unsubstituierten Polydimethylsiloxans einer Viskosität von etwa 2000 mPa · s bei 25°C,

5,2 g DYNASYLAN 1411

und 1,5 g Wasser

wurden miteinander vermischt. Anschließend wurden 0,25 g 45%-ige wäßrige KOH zugegeben, das Gemisch auf 120°C erwärmt (Rückfluß) und 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Es resultierte eine grau gefärbte, trübe Flüssigkeit.

[0071] Mit 15 g des erhaltenen Produkts wurde eine Quaternisierung unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wie in Schritt b) von Beispiel 1 mit dem Unterschied, daß zuerst nur 50% der Gesamtmenge an p-Toluolsulfonsäure-methylester hinzugefügt wurden, dann 1 Stunde bei 60°C gerührt wurde, anschließend die zweiten 50% des Esters zugegeben wurden und dann nochmals 3 Stunden bei 60°C gerührt wurde.

[0072] Es wurde eine klare Emulsion (= Vergleichsemulsion) erhalten.

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

[0073] Das in diesem Beispiel verwendete TEGOPREN 6924 (Fa. Goldschmidt, DE) ist ein Polydimethylsiloxan, das an beiden Kettenenden je eine Einheit der Formel $Y(CH_3)_2Si-$ aufweist, wobei Y für einen Rest der oben und in Anspruch 1 genannten Formel (II) mit $t = 0$ und $b = 1$ steht.

5,00 g TEGOPREN 6924

0,50 g H₂O

wurden vorgelegt, auf 125°C aufgeheizt und Essigsäure abdestilliert.

[0074] Anschließend wurden

75,27 g Octamethylcyclotetrasiloxan

5,25 g DYNASYLAN 1411 und

1,42 g H₂O

zugegeben und verrührt. Anschließend wurden 0,65 g wässrige KOH zugegeben, auf 120°C erwärmt (Rückfluß) und 5 Stunden auf 120°C gehalten, wobei Wasser und bei der Reaktion gebildetes Methanol teilweise abdestilliert wurden.

[0075] Anschließend wurde das erhaltene Produkt dispergiert und mittels Toluolsulfonsäuremethylester quaternisiert (Quaternisierung der in den Resten Z, die aus DYNASYLAN stammen, enthaltenen Stickstoffatome) wie in Beispiel 1 angegeben. Man erhielt eine klare, stabile Dispersion.

[0076] Mit den Mikroemulsionen 1 und 2, der Dispersion von Beispiel 4 und der Vergleichsemulsion wurde je 1 Probe einer Maschenware aus 100% Baumwolle behandelt. Die Applikation der Emulsionen erfolgte über Foulardierung, danach wurden die Proben 10 Minuten bei 110°C getrocknet.

[0077] Die mit der Mikroemulsion 1 behandelte Probe zeigte eine sehr ausgeprägte innere Weichheit (manuelle Beurteilung über den Griff), Mikroemulsion 2 und Dispersion gemäß Beispiel 4 führte zu tendenziell etwas geringerer innerer Weichheit, Vergleichsemulsion 3 dagegen zu deutlich geringerer.

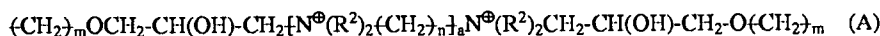
Patentansprüche

1. Polyorganosiloxan, welches innerhalb der Polysiloxankette je eine oder mehrere der folgenden Struktureinheiten $-Si(R^1)_2-O-$,
und

 $-Si(R^1)(Z)-O-$

aufweist,

wobei diese Struktureinheiten beliebig über die Polysiloxankette verteilt sein können, wobei das Polyorganosiloxan entweder ein offenkettiges Polyorganosiloxan ist, das gegebenenfalls zusätzlich innerhalb der Polysiloxankette Einheiten der Formel (A)



enthält und das als Endgruppen Einheiten der Formel

 $(R^1)(Y)_2Si-O-$

enthält,

oder wobei das Polyorganosiloxan ein cyclisches Polymer ist, das jeweils eine oder mehrere Einheiten der Formel

 $-Si(R^1)_2-O-$

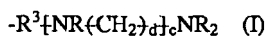
und der Formel

 $-Si(R^1)(Z)-O-$

und der Formel (A)

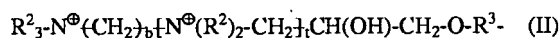
enthält,

worin einer der anwesenden Reste Z für einen Rest der Formel (I) steht und alle übrigen Reste Z unabhängig voneinander für R¹ oder für einen Rest der Formel (I)

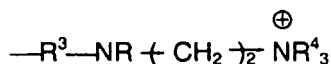


stehen,

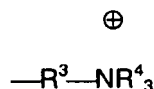
- 5 wobei in einem oder mehreren der Reste der Formel (I) eines oder mehrere der anwesenden Stickstoffatome in quaternisierter Form vorliegen können,
 wobei alle Reste R^1 unabhängig voneinander für $-CH_3$ oder für $-CH_2CH_3$ stehen,
 wobei alle Reste R unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen stehen,
 10 alle Reste R^2 unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen stehen,
 alle Reste R^3 unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen,
 a für 1 oder 2 steht,
 m für eine Zahl von 1 bis 8, vorzugsweise für 3, steht,
 15 n für eine Zahl von 2 bis 8, vorzugsweise für 6, steht,
 c für 0, 1 oder 2 steht,
 d für eine Zahl von 2 bis 6 steht,
 wobei alle anwesenden Reste Y unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder für einen Rest der Formel (I) stehen oder für einen Rest der Formel (I), in dem eines oder mehrere der Stickstoffatome in quaternisierter Form vorliegen, oder wobei alle Reste Y unabhängig voneinander für OH oder OR^2 stehen,
 20 oder wobei alle Reste Y unabhängig voneinander für einen Rest der Formel (II)



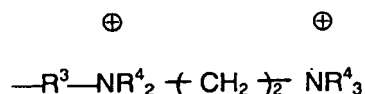
- 25 stehen,
 wobei t 0 oder 1 ist und b den Wert 1 besitzt, wenn t = 0 und b für eine Zahl von 2 bis 6 steht, wenn t = 1,
 wobei für den Fall, dass das Polyorganosiloxan ein offenkettiges Polyorganosiloxan ist, das keine Einheit der Formel (A) enthält, mindestens einer aller anwesenden Reste Y für einen Rest der Formel (II) steht,
 und wobei das Polyorganosiloxan den quaternären Stickstoffatomen zugehörige Anionen enthält und diese zugehörigen Anionen ausgewählt sind aus Benzolsulfonatanionen und Toluolsulfonatanionen.
 30 2. Polyorganosiloxan nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens einen Rest Z der Formel



- 35 oder der Formel



- 40 oder der Formel



- 45 enthält, worin alle Reste R^4 unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise für CH_3 , stehen.
 50 3. Wäßrige Lösung oder Dispersion, welche ein Polyorganosiloxan gemäß Anspruch 1 oder 2 enthält.
 4. Verwendung einer Lösung oder Dispersion gemäß Anspruch 3 zur Behandlung von Fasermaterialien.

55

60

65